

초음파분무법을 이용한 산화철이 혼합된 ZnO막의 제조

Preparation of Iron Oxide-mixed ZnO Films by Ultrasonic Spray Pyrolysis

최무희¹, 마대영^{1,a}

(Mu-Hee Choi¹ and Tae-Young Ma^{1,a})

Abstract

In this paper, ZnO films mixed with iron oxide were prepared by an ultrasonic spray pyrolysis method. The chemical composition and structural properties as a function of the Fe atomic ratio in the deposition solution were studied. Zinc acetate and ferrous chloride were used as precursors of Zn and Fe, respectively. Fe atomic ratio to Zn varied from 0.15 to 10.0. Substrate temperature was fixed at 250 °C. The crystallographic properties and surface morphologies of the films were studied by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), respectively. Electron probe X-ray microanalysis (EPMA) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were carried out to analyse the chemical composition and state of Zn and Fe atoms.

Key Words : ZnO, Iron oxide, Ultrasonic spray pyrolysis, XPS

1. 서론

ZnO[1-3] 및 Fe₂O₃막[4-6]은 가스센서 등으로서의 응용가능성에 의해 오래전부터 연구자들의 주목을 받아왔다. 특히 연구자들은 막의 활용도를 높이기 위하여 모폴질에 미치는 불순물의 영향에 대해 지속적인 실험[7-9]을 행하고 있다. 불순물의 첨가는 막의 전기적 특성뿐만 아니라 구조적 특성도 변화시키는 것으로 알려져 있기 때문이다.

ZnO 및 Fe₂O₃막은 rf magnetron sputtering[10], CVD[11], sol-gel[9] 등으로 제조되어 왔다. 최근에는 초음파분무법[12]이라는 독특한 방법이 보고되어 박막공정 연구자들의 관심을 모으고 있다. 초음파분무장치는 스퍼터링이나 CVD법에 비해 제조장치가 간단하고 사용재료가 저렴하며 미세한 입자의 분해로 막을 형성하기 때문에 비교적 치밀하고도 평탄한 막을 성장시킬 수 있을 뿐 아니라 초음

파 진동자의 주파수, 증착온도 등의 조정을 통해 결정립 크기, 치밀도 등을 쉽게 제어할 수 있다. 또한 전조액의 혼합을 통해 불순물제어가 용이하다는 장점도 가지고 있다.

본 연구에서는 초음파분무법으로 ZnO와 Fe₂O₃를 섞은 혼합물 박막(ZFO)을 제조하고 Zn와 Fe의 전조용액 비에 따른 증착 막의 화학적 구성 및 구조적 특성 변화를 조사하였다. 본 논문의 결과는 ZnO 및 Fe₂O₃막의 응용분야를 확대시킬 것으로 사료된다.

2. 실험

초음파분무법[13]을 사용하여 ~0.7 μm 두께의 Fe이 첨가된 ZnO막(ZFO막)을 증착하였다. 표면이 산화된 실리콘 웨이퍼를 기판으로 사용하였다. Zn과 Fe의 전구체로는 메탄올에 희석된 zinc acetate (Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O)와 ferrous chloride (FeCl₂ · 4H₂O)를 사용하였다. 메탄올에 녹인 Zn와 Fe의 비율은 0.15에서 10까지 변화시켰다. 초음파발생기(1.6 MHz)로 용액을 분무할 때 생성되는 에어로졸은 질소가스에 의해 반응 챔버로 수송된다. 수송가

1. 경상대학교 전기공학과
(경남 진주시 가좌동 900)
a. Corresponding Author : tyma@gsnu.ac.kr
접수일자 : 2005. 8. 22
1차 심사 : 2005. 11. 2
심사완료 : 2005. 11. 23

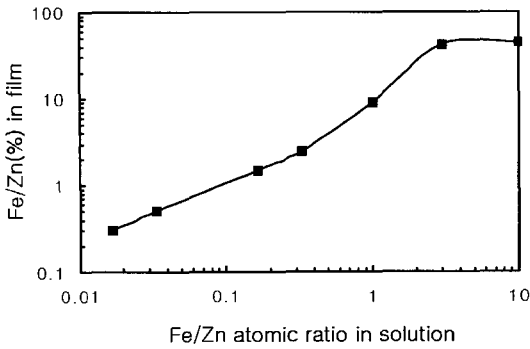


그림 1. 전조용액의 Fe/Zn 비에 따른 증착된 막내의 Fe/Zn 비.

Fig. 1. Fe/Zn ratio in films vs. Fe/Zn ratio in deposition solutions.

스의 유속은 $1 \ell/\text{min}$ 였다. 막의 두께를 균일하게 형성하기 위하여 반응기의 서로 마주보는 자리에 두 개의 초음파 분무장치를 설치하여 양쪽에서 분무하였다. 스프레이 노즐과 기판의 간격은 6 cm였다. 기판의 온도는 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 고정하였다. 막의 두께는 α -step(Tencor Instruments 500)을 사용하여 측정하였으며, X선 회절(XRD)과 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 막 표면의 형상과 결정성을 조사하였다. XRD의 경우 $\text{CuK}\alpha(\lambda=0.1542 \text{ nm})$ 복사파를 사용하였으며 2θ 는 20° 에서 60° 사이였다. 전자빔 X선 마이크로분석기(EPMA, JXA-8000, JEOL)와 X선 광전자분광기(XPS, ESCA-2000, Thermo VG Scientific)를 사용하여 원자 구성비와 원소의 화학적 결합 상태를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 원자 성분과 화학적 상태

EPMA로 박막의 원자성분을 분석하였다. 증착된 ZFO막내에 존재하는 Zn에 대한 Fe 원자비(Fe/Zn)는 그림 1에 나타난 대로 전조용액에서의 비율보다 훨씬 낮았다. 심지어 용액 내 Fe/Zn의 비가 10일 때 박막내의 비율은 약 0.75였다. ZnO의 화학적 안정성 때문에 FeO_x 보다 ZnO 형성이 더 쉽기 때문이다.

원자의 화학적 상태를 규명하기 위하여 XPS 측정을 하였다. 원소 Zn, Fe, O, C가 검출되었다. Fe/Zn에 따른 Zn $2p_{3/2}$ 과 Zn $2p_{1/2}$ 코어 준위 XPS 스펙트럼을 그림 2에 나타내었다. 원소의 결합 에너

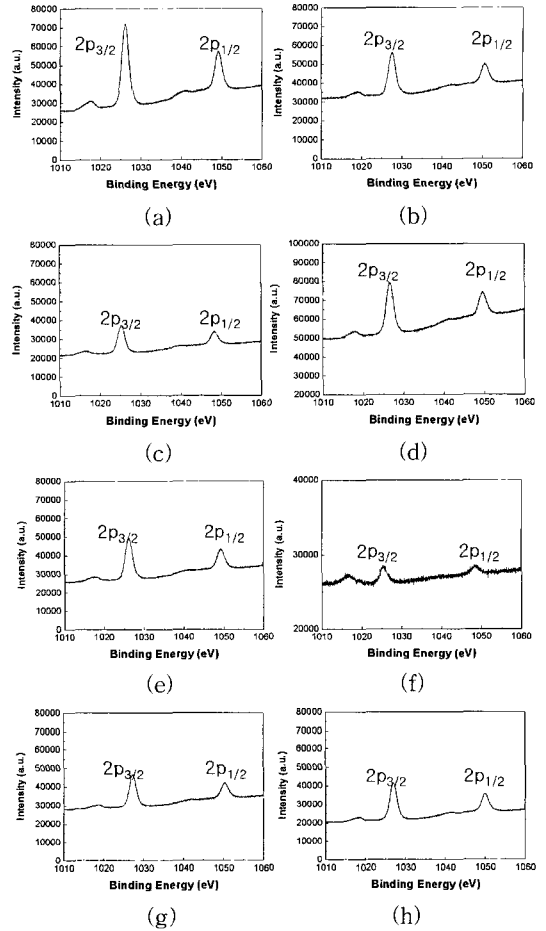


그림 2. Fe/Zn에 따른 Zn $2p_{3/2}$ 과 Zn $2p_{1/2}$ 코어 준위 XPS 스펙트럼: (a) Fe/Zn=0 %, (b) 0.3 %, (c) 0.5 %, (d) 1.6 %, (e) 2.5 %, (f) 10.0 %, (g) 72 %, (h) 75 %.

Fig. 2. XPS spectra of Zn $2p_{3/2}$ and Zn $2p_{1/2}$ core levels in ZFO films with the Fe/Zn of: (a) 0 %, (b) 0.3 %, (c) 0.5 %, (d) 1.6 %, (e) 2.5 %, (f) 10.0 %, (g) 72 %, (h) 75 %.

지의 reference로 C 1s 피크(284.5 eV)를 사용하여 보정하였다. 막내의 Fe/Zn에 관계없이 Zn 2p 피크는 유사한 형태로 나타났다. Zn $2p_{3/2}$ 피크는 산화된 상태로 존재하는 Zn의 방출피크인 1022.0 eV 부근을 중심으로 높은 대칭성을 보여주었다. ZFO막에서 측정된 Zn $2p_{3/2}$ 의 결합 에너지는 $1022.58 \pm 0.30 \text{ eV}$ 였다. 따라서 Zn 원자는 Zn^{2+} 상태

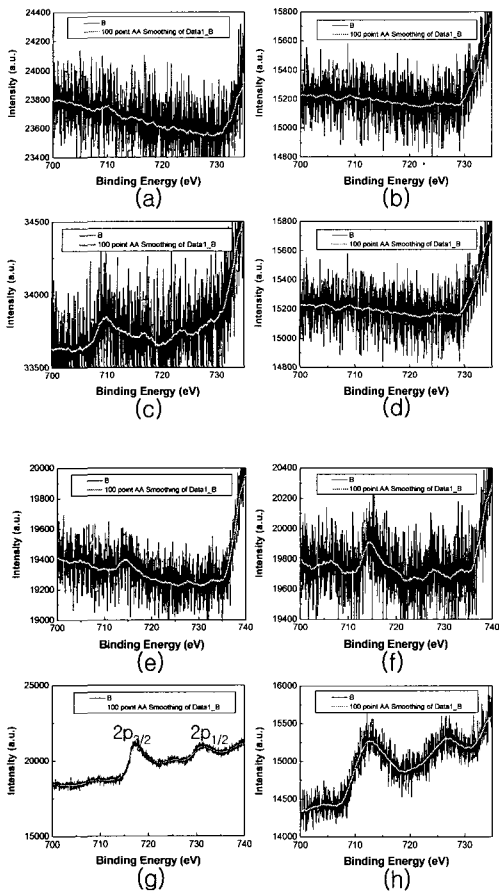


그림 3. Fe/Zn에 따른 Fe 2p_{3/2}과 Fe 2p_{1/2} 코어 준위의 XPS 스펙트럼: (a) Fe/Zn=0 %, (b) 0.3 %, (c) 0.5 %, (d) 1.6 %, (e) 2.5 %, (f) 10.0 %, (g) 72 %, (h) 75 %.

Fig. 3. XPS spectra of Fe 2p_{3/2} and Fe 2p_{1/2} in ZFO films with the Fe/Zn of: (a) 0 %, (b) 0.3 %, (c) 0.5 %, (d) 1.6 %, (e) 2.5 %, (f) 10.0 %, (g) 72 %, (h) 75 %.

로 존재하는 것으로 생각된다. ZFO (Fe/Zn=0.3~75.0 %) 박막의 경우에 Zn 2p_{3/2} 피크(~2.0 eV)의 반폭치(FWHM)는 에러 ±0.05 eV 이내에서 ZnO와 동일하였다. ZnO막에 존재하는 Zn의 화학적 상태는 주입된 Fe에 의해 변화되지 않는 것으로 사료된다.

Fe 원자의 결합 상태를 XPS 측정으로 살펴보았다. 그림 3은 Fe/Zn에 따른 Fe 2p_{3/2}과 Fe 2p_{1/2} 코어 준위의 XPS 스펙트럼을 보여주고 있다. 인접한

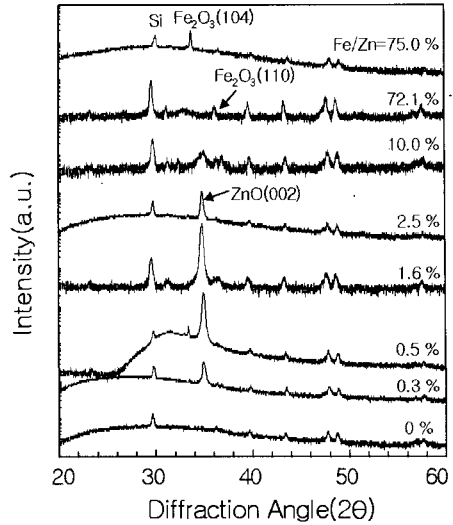


그림 4. Fe/Zn 비에 따른 ZFO막의 XRD 스펙트럼.
Fig. 4. XRD spectra of ZFO films as a function of Fe/Zn.

데이터들을 평균하여 처리하였다. Fe 2p_{3/2} 와 2p_{1/2} 피크의 강도는 ZFO막의 Fe/Zn가 감소함에 따라 급격하게 줄어들었다. Fe 2p_{3/2} 피크는 데이터 스무딩 방법을 사용함으로써 분별할 수 있었다. Fe 2p_{3/2} 결합에너지는 Fe의 산화 상태와 연관된다. FeO로 존재하는 Fe²⁺ 양이온의 Fe 2p_{3/2} 결합에너지는 ~709.0 eV와 ~709.5 eV 사이에 있으며 Fe₂O₃로 존재하는 Fe³⁺ 양이온은 ~710.9 eV의 결합에너지를 갖는 것으로 알려져 있다. 본 실험에서 측정된 Fe 2p_{3/2} 결합에너지는 ZFO막의 Fe/Zn가 0.3 %, 2.5 %, 75.0 %로 증가함에 따라 각각 709.5 eV, 711.2 eV, 712.3 eV로 증가하였다. Fe 2p_{3/2} 반폭치값은 α-Fe₂O₃와 Fe₃O₄ 막을 적층 성장시켰을 때 각각 2.30 eV과 3.65 eV로 큰 차이를 나타낸다. Fe₃O₄막의 넓은 피크는 Fe²⁺와 Fe³⁺ 이온이 막내에 같이 존재하기 때문이다. 반면 α-Fe₂O₃막에는 단지 Fe³⁺ 이온만 존재하기 때문에 Fe₃O₄막에 비해 피크의 반폭치가 낮은 것으로 알려져 있다[14]. 그림 3의 ZFO막(Fe/Zn=0.3 %~75.0 %)의 Fe 2p_{3/2} 반폭치는 약 3.30±0.18 eV였다. 이것은 초음파분무법에 의해 만들어진 α-Fe₂O₃막의 3.10±0.05 eV 보다 더 큰 값이다[15]. 따라서 본 연구에서 만들어진 ZFO막의 Fe원자는 Fe²⁺와 Fe³⁺ 이온으로 재하는 것으로 보인다. 낮은 Fe/Zn 막에 우세한 양이온은 Fe²⁺로 존재하지만 Fe의 주입량이 늘어남에 따라 Fe³⁺ 이온의 비율도 증가하는 것으로 사료된다.

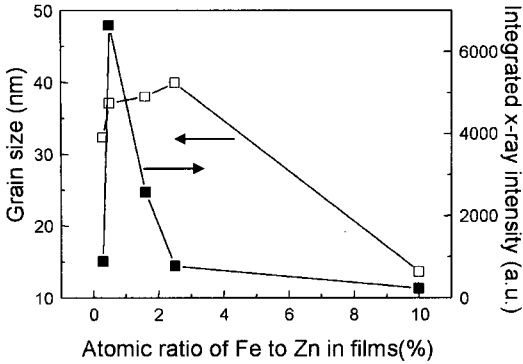


그림 5. ZnO(002) 피크에서 얻은 입자의 크기와 x-선 피크의 합.

Fig. 5. Grain size and sum of ZnO(002) peak as a function of Fe/Zn.

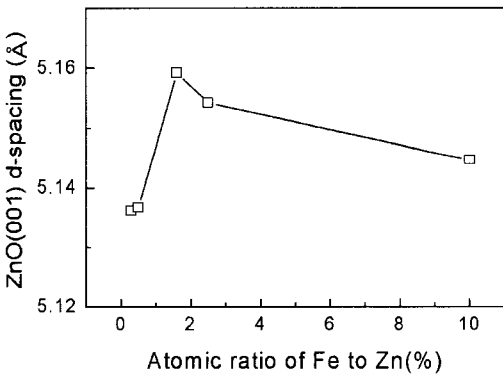


그림 6. Fe/Zn 비에 따른 ZnO(001) 면의 d-spacing.

Fig. 6. d-spacing of ZnO(001) plane as a function of Fe/Zn.

3.2 구조적 특성과 표면형상

두께 $\sim 0.7 \mu\text{m}$ ZFO에서 얻어진 XRD 스펙트럼을 그림 4에 나타내었다. Fe가 포함되지 않은 ZnO 막은 거의 비정질 상태이다. Fe 이온이 ZnO에 주입됨에 따라 ZnO(002) 피크가 나타나기 시작하였다. ZnO(002) 피크의 세기는 Fe/Zn가 0.5 %일 때 가장 높았으며 Fe/Zn가 증가함에 따라 ZnO(002) 피크는 다시 감소하였다. ZnO 막에 주입된 Fe 이온은 기판과 수직방향으로 입자성장을 향상시키는 것으로 보인다.

ZnO에 알루미늄이 도핑된 경우에도 유사한 현상을 발견한 바 있다[3]. 그림 5는 ZnO(002) 피크

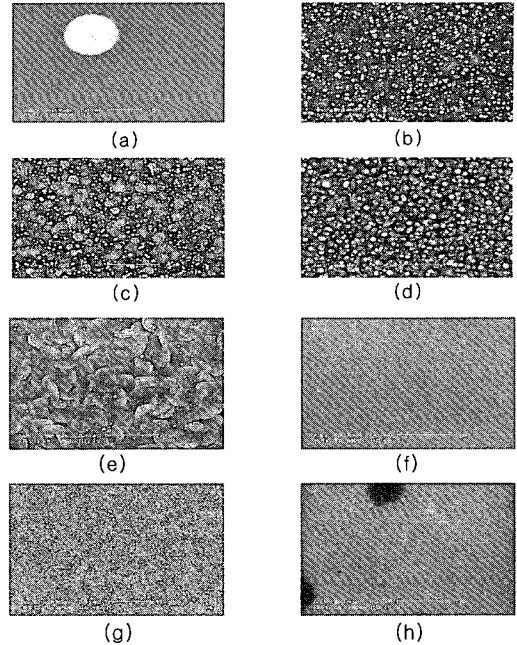


그림 7. Fe/Zn 비에 따른 ZFO막의 SEM 사진: (a) Fe/Zn=0 %, (b) 0.3 %, (c) 0.5 %, (d) 1.6 %, (e) 2.5 %, (f) 10.0 %, (g) 72 %, (h) 75 %.

Fig. 7. SEM micrographs of ZFO films with the Fe/Zn of: (a) 0 %, (b) 0.3 %, (c) 0.5 %, (d) 1.6 %, (e) 2.5 %, (f) 10.0 %, (g) 72 %, (h) 75 %.

에서 얻은 입자의 크기와 피크의 합을 나타낸 것이다. 입자의 크기는 Scherrer 방정식을 사용하여 구하였으며, X-선 피크의 강도 합은 가우시안 분포 함수의 면적으로 구하였다. ZnO에 Fe를 첨가함에 따라 입자의 크기가 40 nm까지 증가하였으나 Fe의 양을 더 증가시키면 입자크기는 다시 감소하였다. X-선 피크의 강도는 Fe/Zn=0.5 %에서 급격히 감소하고 있다. 이러한 현상은 Fe/Zn=0.5 % 이상일 때 $\text{Fe}_x\text{O}_{1-x}$ 입자가 ZFO막 내에 형성되기 때문인 것으로 생각된다. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 (110)피크는 ZFO막(Fe/Zn=10.0 %)에서 나타나기 시작한다. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 (110)피크에 이어 (104)피크가 ZFO막(Fe/Zn=75.0 %)에서 관측된다. ZnO (001)면의 d-spacing을 그림 6에 나타내었다. 모든 ZFO막은 800 °C에서 30 분 동안 열처리한 후에도 지속되는 수축 응력을 갖고 있다. 수축 응력은 ZnO막과 Si 기판 사이의 열팽창 계수의 차이 때문이다.

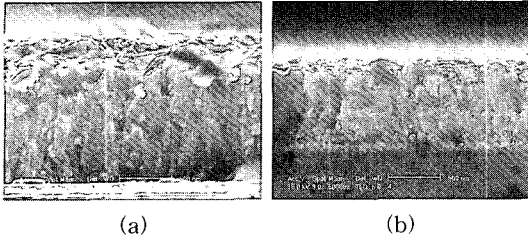


그림 8. ZFO막의 SEM 단면사진: (a) Fe/Zn=0.5 %, (b) 1.6 %.

Fig. 8. Cross-section view of ZFO films with the Fe/Zn of: (a) 0.5 %, (b) 1.6 %.

그림 7은 ZFO막들의 SEM사진이다. Fe주입은 ZFO막의 표면형상을 변화시킨다. Fe의 주입(Fe/Zn=1.6 %까지)은 ZFO막의 원주형 결정성장을 향상시키는 것으로 보인다. 그러나 Fe의 과도한 주입(Fe/Zn=10.0 % 이상)은 ZFO막의 원주형 결정성장을 방해한다. 그림 8은 ZFO막의 SEM 단면사진이다. 부분적으로 형성된 기둥형 결정을 박막 전체(그림 8(a))를 통해서 볼 수 있다. 기판표면에서 관찰되는 미세한 결정영역이 ZFO막의 기둥형 성장을 억제한다.

4. 결론

초음파분무법을 이용하여 산화철과 ZnO가 혼합된 막을 제조하였다. EPMA측정 결과 막내의 Fe/Zn 비율은 전조용액에서의 비율보다 훨씬 낮은 것으로 나타났다. 화학적 안정성 때문에 Fe_xO_{1-x} 보다 ZnO막의 형성이 더 쉬운 것으로 보인다. XPS 측정에서 Zn $2p_{3/2}$ 피크는 산화된 상태로 존재하는 Zn의 방출피크인 1022.0 eV 부근을 중심으로 높은 대칭성을 보여주었다. ZFO막내의 Zn 원자는 Zn^{2+} 상태로 존재하는 것으로 생각된다. ZnO막내에 존재하는 Zn의 상태는 주입된 Fe에 의해 변화되지 않는 것으로 사료된다. XPS측정에 의한 Fe $2p_{3/2}$ 결합에너지는 Fe/Zn가 0.3 %, 2.5 %, 75.0 %로 증가함에 따라 각각 709.5 eV, 711.2 eV, 712.3 eV로 증가하였으며, Fe $2p_{3/2}$ 피크의 반폭치는 $\alpha-Fe_2O_3$ 와 Fe_3O_4 에피택셜 막의 중간 값을 보였다. ZFO막에는 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 이온이 혼합되어 존재하는 것으로 생각된다. ZnO막에 주입된 Fe원자는 막의 입자 성장을 돕는다. ZnO에 Fe를 첨가함에 따라 입자의 크기가 40 nm까지 증가하였으나 Fe의 양을 더 증

가시키면 입자크기는 다시 감소하였다. ZnO(002) X-선 회절피크의 강도는 Fe/Zn=0.5 %에서 급격히 감소였으며, 이것은 Fe/Zn=0.5 %일 때 Fe_xO_{1-x} 입자의 형성이 시작되기 때문인 것으로 사료된다.

감사의 글

본 논문은 한국학술진흥재단의 지원으로 이루어졌음(KRF-2002-041-D20353).

참고 문헌

- [1] I. Naoto Koshizaki and T. Oyama, "Sensing characteristics of ZnO-based NO_x sensor", Sensor Actuat. Vol. B66, p. 119, 2000.
- [2] S. Basu and A. Dutta, "Room temperature hydrogen sensors based on ZnO", Mater. Chem. Phys., Vol. 47, p. 93, 1997.
- [3] T. Y. Ma and S. C. Lee, "Effects of aluminum content and substrate temperature on the structural and electrical properties of aluminum-doped ZnO films prepared by ultrasonic spray pyrolysis", J. Mater. Sci., Vol. 11, p. 305, 2000.
- [4] T. Kobayashi, M. Haruta, H. Sano, and M. Nakane, "A selective CO sensor using Ti-doped $\alpha-Fe_2O_3$ with coprecipitated ultrafine particles of gold", Sensors and Actuators, Vol. 13, Iss. 4, p. 339, 1988.
- [5] B. Yan, J. Peng, and C. Chai, "Gas-sensing properties of $\alpha-Fe_2O_3$ thin films prepared by plasma-enhanced chemical vapour deposition", Thin Solid Films, Vol. 245, p. 225, 1994.
- [6] S. Wang, W. wang, Z. Jiao, J. Liu, and Y. Qian, "Characterization and gas-sensing properties of nanocrystalline iron(III) oxide films prepared by ultrasonic spray pyrolysis on silicon", Sens. Actuators, Vol. B69, p. 22, 2000.
- [7] H. Tabet-Derraz, N. Benramdane, D. Nacer, A. Bouzidi, and M. Medles, "Investigations on Zn_xCd_{1-x} thin films obtained by spray pyrolysis", Solar Energy Mater. Solar Cells, Vol. 73, p. 249, 2002.
- [8] K. Tominaga, T. Murayama, I. Mori, T.

- Ushiro, T. Moriga, and I. Nakabayashi, "Effect of insertion of thin ZnO layer in transparent conductive ZnO:Al film", *Thin Solid Films*, Vol. 386, p. 267, 2001.
- [9] K. Y. Cheong, N. Muti, and S. Roy Ramanan, "Electrical and optical studies of ZnO:Ga thin films fabricated via the sol-gel technique", *Thin Solid Films*, Vol. 410, p. 142, 2002.
- [10] T. Yamamoto, T. Shiosaki, and A. Kawabata, "Characterization of ZnO piezoelectric films prepared by RF planar-magnetron sputtering", *J. Appl. Phys.*, Vol. 51, p. 3113, 1980.
- [11] Y. Kashiwaba, K. Sugawara, K. Haga, H. Watanabe, B. P. Zhang, and Y. Segawa, "Characteristics of c-axis oriented large grain ZnO films prepared by low pressure MOCVD method", *Thin Solid Films*, Vol. 411, p. 87, 2002.
- [12] T. Y. Ma and D. K. Shim, "Effects of rapid thermal annealing on the morphology and electrical properties of ZnO/In films", *Thin Solid Films*, Vol. 410, p. 8, 2002.
- [13] 최무희, 마대영, "초음파분무법으로 제조한 ZnO/MgO막의 특성", *센서학회논문지*, 14권, 5호, p. 362, 2005.
- [14] S. I. Yi, Y. Liang, S. Thevuthasan, and S. A. Chambers, "Morphological and structural investigation of the early stages of epitaxial growth of α -Fe₂O₃(0001) on and α -Al₂O₃(0001) by oxygen-plasma-assisted MBE", *Surf. Sci.*, Vol. 443, p. 212, 1999.
- [15] T. Y. Ma and I. C. Lee, "Influence of substrate temperature on the structural and electrical properties of α -Fe₂O₃ films prepared by ultrasonic spray pyrolysis", *J. of Mater Sci: Materials in electronics*, Vol. 15, p. 775, 2004.